ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 17, № 4 (2016) С. 552-558
DOI: 10.15330/pcss.17.4.552-558

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 17, № 4 (2016) P. 552-558

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

Л.П. Ромака[1], Ю.В. Стадник[1], В.В.Ромака[2], В.Я. Крайовський[2], Ф.-П. Рогль[3], А.М. Горинь[1]

Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик твердого розчину $Hf_{1-x}Er_xNiSn$

[1]Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна, e-mail: romakal@franko.lviv.ua;
[2]Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;
[3]Віденський університет, вул. Верингерштрасе, 42, Відень, А-1090, Австрія

Досліджено особливості структурних, енергетичних, термодинамічних та кінетичних характеристик твердого розчину $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ у діапазоні: T = 80 - 400 K, x = 0 - 0,10. Підтверджено невпорядкованість кристалічної структури сполуки HfNiSn як результат зайняття атомами Ni ($3d^84s^2$) до ~ 1 % кристалографічної позиції 4*a* атомів Hf ($5d^26s^2$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи. Показано, що введення атомів Er упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти). Виявлено механізми одночасного генерування структурних дефектів як акцепторної природи при заміщенні атомів Hf ($5d^26s^2$) атомами Er ($4f^{12}5d^06s^2$), так і донорної як результат появи вакансій у позиції атомів Sn (4*b*), які визначають механізми електропровідності $Hf_{1-x}Er_xNiSn$.

Ключові слова: кристалічна і електронна структури, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс.

Стаття поступила до редакції 24.10.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Дослідження структурних, енергетичних, електрокінетичних та магнітних характеристик напівпровідникових твердих розчинів $Hf_{1-x}R_xNiSn$, де R = Lu, Tm, Y [1-3], дозволили виявити особливості входження домішкових атомів рідкісноземельних металів (R) у структуру сполуки HfNiSn, що супроводжується генеруванням у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають енергетичні та електрокінетичні властивості напівпровідника. Структурні дослідження сполуки HfNiSn [4] виявили невпорядкованість її кристалічної структури як результат зайняття атомами Ni ($3d^84s^2$) до ~ 1 % кристалографічної позиції 4*a* атомів Hf ($5d^26s^2$), а формула сполуки набирала виду $(Hf_{1-y}Ni_y)NiSn$, $y \leq 0{,}01$. Часткове заміщення атомів Hf на Ni генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи («апріорне» легування донорами [5]), оскільки Ni ($3d^84s^2$) володіє більшим ніж Hf ($5d^26s^2$) числом *d*-електронів, а електрони є основними носіями електрики.

У свою чергу, уведення у структуру HfNiSn атомів рідкісноземельних металів Lu ($5d^16s^2$) [1], Tm ($5d^06s^2$) [2] та Y ($4d^15s^2$) [3] шляхом заміщення атомів Hf генерує у позиції 4*a* $Hf_{1-x}R_xNiSn$ структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атоми Lu, Tm та Y мають менше 5*d*- та, відповідно, 4*d*-електронів, ніж атом Hf. При цьому відбувається упорядкування структури – атоми меншого розміру Ni покидають позицію 4*a* атомів Hf, а також має місце перекомпенсація напівпровідника $Hf_{1-x}R_xNiSn$ і дірки стають основними носіями електрики.

З іншого боку, у випадках напівпровідникових твердих розчинів $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ та $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ дослідження виявили, поряд з генеруванням акцепторів, невідомий раніше механізм генерування донорів, який передбачає появу вакансій у позиції атомів Sn (4*b*), концентрація яких росте при збільшенні вмісту атомів Lu чи Tm. Зазначимо, що структурні дослідження не виявили таких дефектів, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів дослідження. У той же час у випадку $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ генерування донорів не виявлено [3].

Наявність у матриці напівпровідника значного числа додатно та від'ємно заряджених центрів робить його сильнолегованим та компенсованим, а також є причиною великомасштабних флуктуацій зон неперервних енергій [6]. У представленій роботі досліджені механізми генерування заряджених

центрів різної природи (структурних дефектів) у напівпровідниковому твердому розчині $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, які викликають модуляцію зон неперервних енергій, а також встановлено їхній вплив на структурні, енергетичні та кінетичні характеристики термочутливого матеріалу.

I. Методики дослідження

Зразки $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, $x = 0 - 0{,}10$, синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету шляхом сплавляння шихти компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано значення періодів кристалічної гратки, а за допомогою програми Fullprof [7] встановлено її параметри: координати атомів, теплові параметри, зайнятість кристалографічних позицій. Використано масиви даних рентгенівських відбить (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, Cu$K\alpha_1$). Для підвищення точності структурних досліджень розрахунок проведено з урахуванням дифракції рентгенівського випромінювання α- та β-серій. Хімічний та фазовий склад зразків контролювався з використанням скануючого електронного мікроскопа за допомогою мікрозондового аналізу на основі рентгенівської спектроскопії (Carl Zeiss DSM 962 та Zeiss Supra 55VP, пакет програм INCA (Oxford Instruments)). Стандартні відхилення не перевищували 1 ат.%. Розрахунки електронної структури проводились методом Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [8]. Для розрахунків використано експериментальні значення постійної кристалічної гратки у k-сітці розмірами 10×10×10 та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [9]. Ширина енергетичного вікна при розрахунку DOS, що охоплена контуром, складає 16 еВ, а точність розрахунку положення рівня Фермі ε_F становить ± 8 меВ для 1000 значень енергії. Вимірювалися температурні залежності питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді зразків $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ в інтервалі температур T = 80 - 400 К та концентрацій x = 0 - 0,10.

II. Дослідження кристалічної структури $Hf_{1-x}Er_xNiSn$

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ індексуються у структурному типі MgAgAs [10], а на дифрактограмах не виявлено слідів інших фаз. Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків показав їхню відповідність складу шихти, що є одним з доказів заміщення атомів Hf на Er.

Уточнення кристалічної структури $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного зміщення та зайнятості кристалографічної позиції Hf (4a) підтвердило результат [4] стосовно невпорядкованості структури HfNiSn. З іншого боку, уточнення структури також показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі структури та масиву брегівських відбить ($R_{Br.} \approx 2{,}6$ %) отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів Hf(Er) для $x \geq 0{,}01$ становить 100 %. Іншими словами, уведення атомів Er у структуру сполуки HfNiSn, як і у попередніх випадках $Hf_{1-x}R_xNiSn$ [1-3], упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти) і атоми Ni покидають позицію 4a атомів Hf. Упорядкування структури $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ робить її термічно стійкою до температури гомогенізуючого відпалу 1073 К, створюючи передумови для отримання матеріалу зі стабільними характеристиками.

Процес упорядкування кристалічної структури $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, окрім структурних змін, суттєво перерозподіляє густину електронних станів. Так, якщо в HfNiSn існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до ~ 1 % атомів Hf атомами Ni [4], то упорядкування структури $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ приводить до зменшення числа донорів, оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Hf (4a). З іншого боку, оскільки атом Er ($5d^06s^2$) володіє на два 5d-електрони менше, ніж атом Hf, то заміщення атомів Hf на Er також генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи.

Таким чином, уведення у структуру сполуки HfNiSn атомів рідкісноземельного металу Er шляхом заміщення атомів Hf ($x = 0 - 0{,}10$) упорядкує структуру та одночасно зменшує число дефектів донорної природи (Ni у позиції 4a) та збільшує число структурних дефектів акцепторної природи (Er у позиції 4a), що змінює співвідношення числа дефектів донорної та акцепторної природи (ступінь компенсації) твердого розчину $Hf_{1-x}Er_xNiSn$.

III. Дослідження електронної структури $Hf_{1-x}Er_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F, ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ розраховано густину електронних станів (DOS) (рис. 1). Беручи до уваги результати структурних досліджень, згідно яких уведення у сполуку HfNiSn атомів Er упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS проведено для упорядкованого варіанту структури. З рис. 1 видно, що при уведенні в n-HfNiSn найменших концентрацій акцепторної домішки Er рівень Фермі ε_F (пунктирна лінія на рис. 1, *a*) починає рухатися від дна зони провідності ε_C, на відстані ~ 81,3 меВ від якої він розташовувався [4], до середини забороненої зони ε_g (заштрихована ділянка на рис. 1, *a*), що також супроводжується збільшенням ступеню компенсації напівпровідника $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ [6]. При концентраціях Er, коли рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони ($x \approx 0{,}02$) і рухається до валентної зони ε_V, яку перетне при $x \approx 0{,}04$, зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стануть дірки. Подальше легування

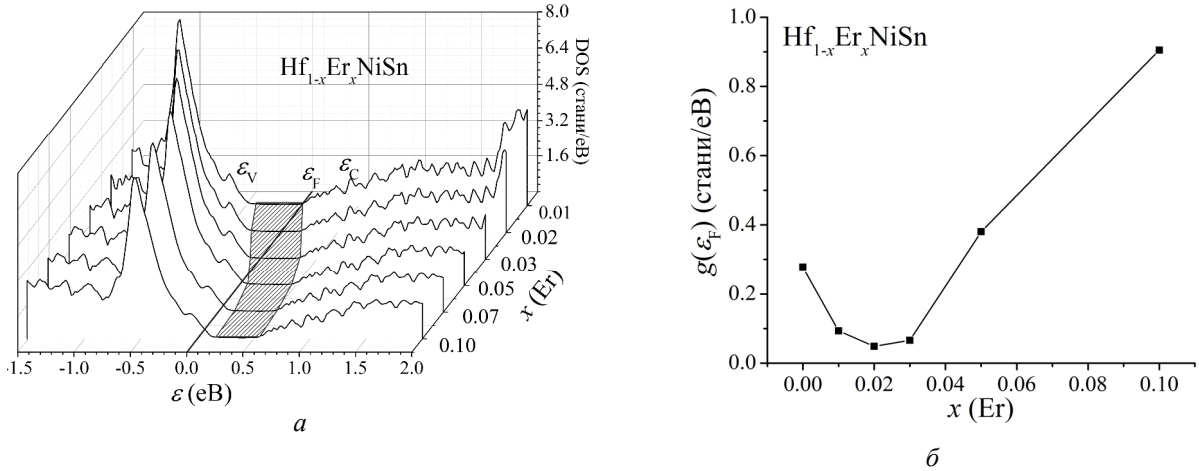


Fig. 1. The distribution of the calculated density of states DOS at Fermi level $g(\varepsilon_F)$ of ordered structure $Hf_{1-x}Er_xNiSn$.

напівпровідника p-$Hf_{1-x}Er_xNiSn$, $x \geq 0{,}02$, акцепторами зменшуватиме ступінь компенсації. Окрім дрейфу рівня Фермі ε_F, викликаного зміною співвідношення числа акцепторів та донорів, зменшується також ширина забороненої зони ε_g $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ від значень $\varepsilon_g(x=0) \approx 514$ меВ до значень $\varepsilon_g(x = 0{,}10) \approx 438$ меВ.

Прогнозована поведінка рівня Фермі ε_F супроводжується цікавою поведінкою густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ (рис. 1, *б*). Так, легування n-HfNiSn акцепторною домішкою Er очікувано приводить до зменшенням густини станів на рівні Фермі, а мінімум залежності $g(\varepsilon_F)$ відповідає при $x \approx 0{,}025$ перетину рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони ε_g $Hf_{1-x}Er_xNiSn$. При концентраціях Er, коли рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони і буде наближатися до валентної зони ε_V, густина станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ почне прогнозовано наростати.

Розрахунок електронної структури $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ також дозволяє прогнозувати поведінку кінетичних характеристик напівпровідника, зокрема, коефіцієнта термо-ерс, питомого електроопору тощо. Для розрахунку коефіцієнта термо-ЕРС α в якості робочої формули використано співвідношення [6]:

$$a = \frac{2p^2}{3}\frac{k^2T}{e}\left(\frac{d}{de}\ln g(e_F)\right),$$

де $g(\varepsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі.

На рис. 2, як приклад, показана зміна значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ за різних температур. Видно, що за різних концентрацій Er можна отримати у термоелектричному матеріалі високі додатні і від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс та провідності, що є однією із умов отримання високих значень термоелектричної добротності [11].

Таким чином, результати розрахунку густини електронних станів $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, виконані на основі структурних досліджень, дають лише акцепторну природу генерованих у кристалі структурних дефектів. Результати досліджень кінетичних характеристик покажуть ступінь адекватності таких розрахунків реальним процесам у напівпровіднику.

IV. Дослідження електрокінетичних характеристик $Hf_{1-x}Er_xNiSn$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, $x = 0 \div 0{,}10$, наведено на рис. 3. Дані залежності є типовими для сильнолегованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, вказуючи на кілька механізмів переносу заряду у кристалі [5, 6]. Такими механізмами є, зокрема, стрибкова провідність по енергетичних станах, близьких до рівня Фермі ε_F (низькі температури) та активація носіїв струму з рівня Фермі, що фіксується домішковою зоною, у зони неперервних енергій (високі температури). З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^{ρ} з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій, а з таких же залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергії активації ε_1^{α}, яка є амплітудою модуляції зон неперервних енергій [5].

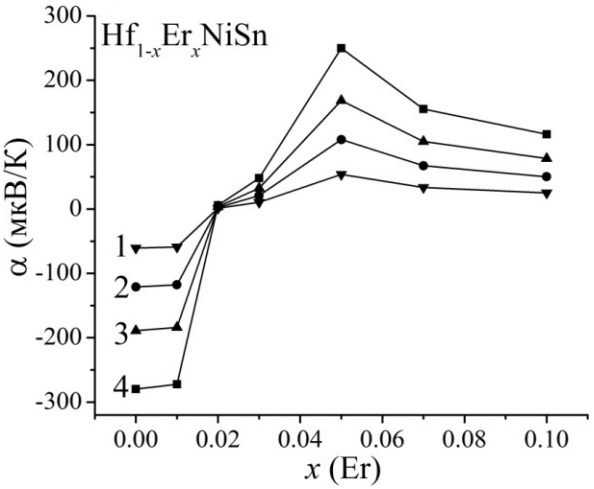


Fig. 2. Calculated thermopower values for ordered structure $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ at different temperatures: 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K.

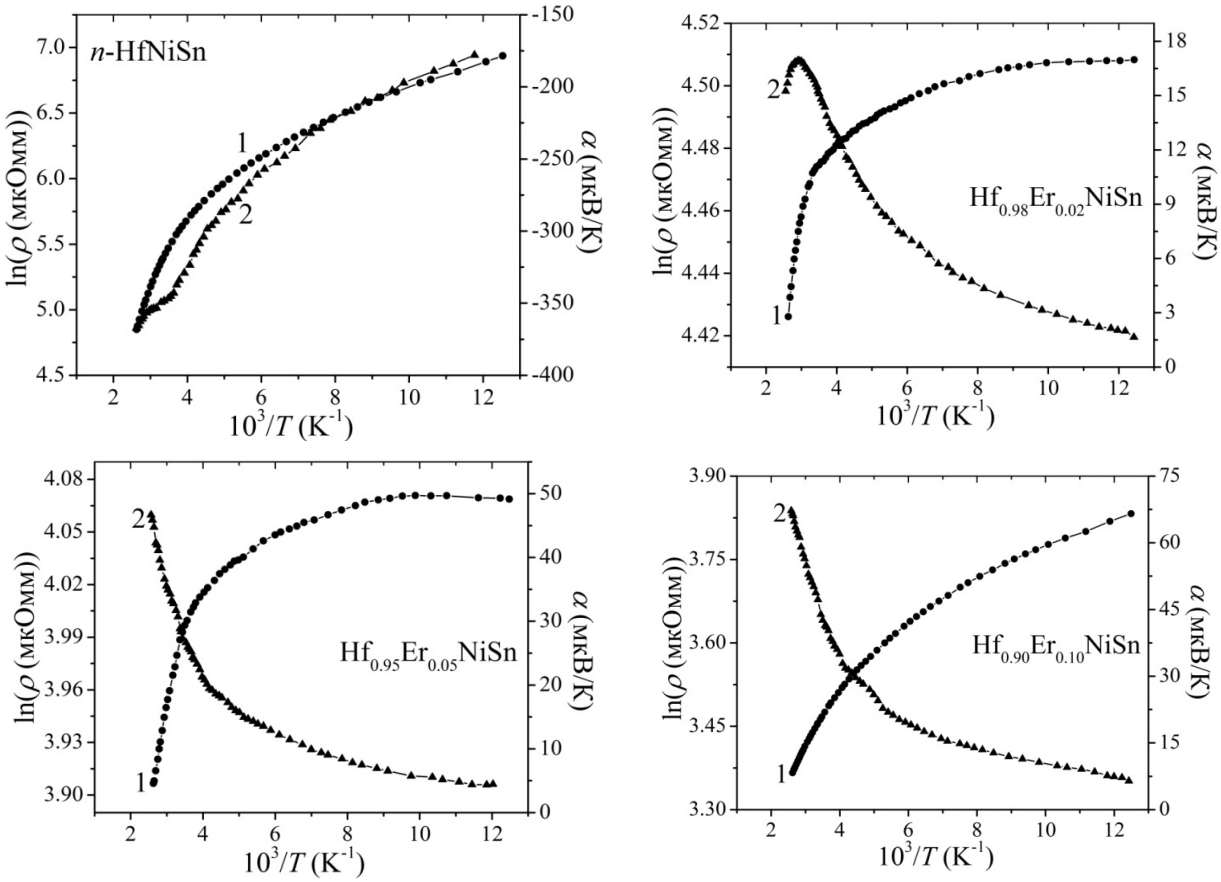
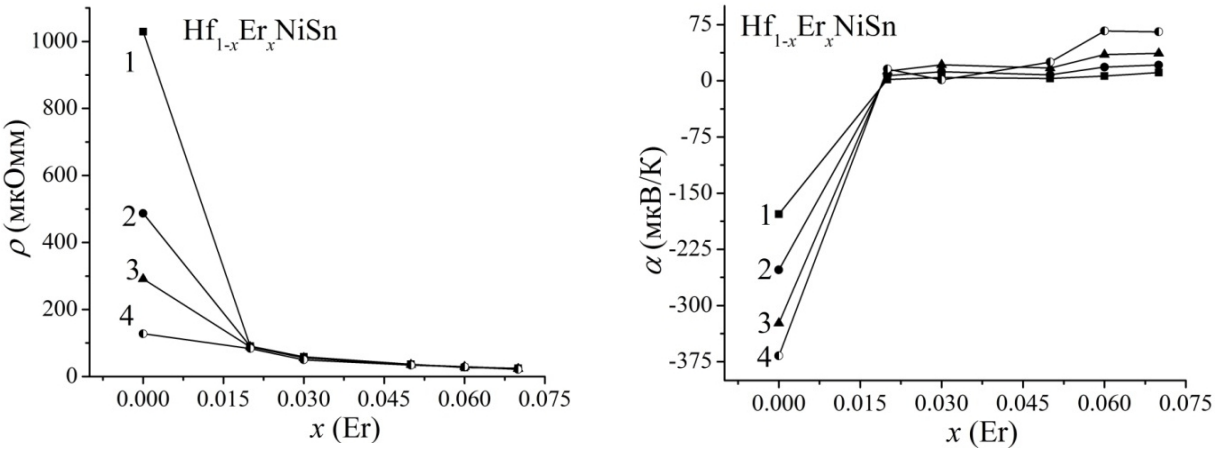


Fig. 3. Temperature dependencies of electrical resistivity $\ln\rho(1/T)$ and thermopower $\alpha(1/T)$ for $Hf_{1-x}Er_xNiSn$.

З рис. 3 одразу можна побачити невідповідність результатів розрахунків розподілу густини електронних станів DOS (рис. 1) експериментальним дослідженням. Так, наявність для всіх складів зразків $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ на залежностях $\ln\rho(1/T)$ високотемпературних активаційних ділянок свідчить, що рівень Фермі ε_F розташовується у забороненій зоні, з якого відбувається активація носіїв струму у зони неперервних енергій, а це суперечить результатам розрахунків DOS, які прогнозували перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони і металізації провідності за концентрації Er $x \approx 0{,}04$.

Уведення в напівпровідник *n*-HfNiSn найменшої в експерименті концентрації домішкових атомів Er шляхом заміщення атомів Hf супроводжується стрімким зменшенням значень питомого електроопору, наприклад, за 80 К, від $\rho(x = 0) = 1029{,}1$ мкОм·м до $\rho(x = 0{,}02) = 90{,}8$ мкОм·м. Якби концентрація уведених акцепторів була меншою, або концентрація вільних електронів була більшою, ми спостерігали би ріст значень $\rho(x)$ через зменшення числа вільних електронів у напівпровіднику *n*-типу при легуванні акцепторами. Можна стверджувати, що концентрація генерованих акцепторів при концентрації Er ($x = 0{,}02$) є занадто великою і ми перестрибуємо проміжок концентрацій, за яких рівень Фермі ε_F рухався би від краю зони провідності до середини забороненої зони, що супроводжувалося би ростом значень електроопору через зменшення густини станів на рівні Фермі ε_F (див. рис. 1, *а*) у напівпровіднику електронного типу провідності при його легуванні акцепторами. А так ми одразу отримуємо напівпровідник *p*-типу.

Цей висновок підтверджує характер зміни значень коефіцієнта термо-ерс $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ з температурою (рис. 3) та концентрацією (рис. 4, *б*). Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс сполуки HfNiSn є зрозумілі і пов'язані з «апріорним легуванням» базового напівпровідника донорами (позиція Hf до ~ 1 % зайнята атомами Ni) [4]. У свою чергу, у зразку $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, $x = 0{,}01$, концентрація акцепторної домішки Er мала би відповідати концентрації донорів у *n*-HfNiSn [4], а у кристалі мав би реалізуватися стан, близький до повної компенсації, коли рівень Фермі ε_F буде розташований близько середини ε_g. Додатні значення коефіцієнта термо-ерс $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, $x = 0{,}01$, за всіх температур вказують (рис. 3, 4, *б*), що концентрація генерованих акцепторів переважає число структурних дефектів донорної природи, зумовлених неупорядкованістю структури HfNiSn, тому рівень Фермі ε_F фіксується домішковою акцепторною зоною (біля валентної зони). При цьому основними носіями струму стають вільні дірки, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термо-ерс. Така поведінка рівня Фермі ε_F була передбачена розрахунками електронної структури $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ і є наслідком появи у кристалі структурних дефектів акцепторної природи. Зрозуміло, що у зразках $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ за $x > 0{,}01$ значення коефіцієнта термо-ерс залишаються додатними, а основними носіями струму і надалі будуть вільні дірки.



а ***б***

Fig. 4. Variation of electrical resistivity $\rho(x)$ (***а***) and thermopower $\alpha(x)$ (***б***) for $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ at different temperatures: 1 – T=80 K; 2 – T=160 K; 1 – T=250 K; 1 – T=380 K.

З іншого боку, характер зміни енергетичних характеристик $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, отриманих з температурних залежностей питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ (рис. 3), показує, що уведення атомів Er у структуру сполуки HfNiSn супроводжується, як і випадках її легування атомами Lu [1] та Tm [2], генеруванням структурних дефектів акцепторної та донорної природи (рис. 5).

Так, з рис. 5 видно, що найменші концентрації Er приводять до зменшення значень енергії активації $\varepsilon_1^{\rho}(x)$. Нагадаємо, що значення енергії $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ у HfNiSn відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ε_F та краєм зони провідності, а у випадку $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ –енергетичну щілину між положенням ε_F та краєм валентної зони. З рис. 5 видно, що швидкість руху рівня Фермі ε_F до краю валентної зони є різною на різних концентраційних ділянках: на ділянці $x = 0 \div 0{,}02$ швидкість руху $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx$ 33 меВ/%Er, а на ділянці $x = 0{,}05 \div 0{,}07$ – $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx$ 2,5 меВ/%Er. Оскільки концентрація атомів Er зростає за лінійним законом, то за таким же законом у кристалі виникають структурні дефекти акцепторної природи. Виникає запитання, чому рівень Фермі ε_F не рухається до краю валентної зони за таким же законом?

Оскільки положення рівня Фермі ε_F задає співвідношення донорів та акцепторів (ступінь компенсації), то напрошується висновок, що у $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ генеруються не лише структурні дефекти акцепторної природи, а також донори за невідомим механізмом, які «тормозять» рух рівня Фермі ε_F у напрямі валентної зони. Ми вважаємо, що саме одночасне генерування акцепторів та донорів в $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ є причиною різної швидкості руху рівня Фермі ε_F до краю валентної зони.

З іншого боку, одночасне генерування з різною швидкістю дефектів донорної та акцепторної природи буде супроводжуватися зміною ступеню компенсації напівпровідника, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ за законом, що показує співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. На рис. 5 показана зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $Hf_{1-x}Er_xNiSn$. Можемо бачити, що у випадку HfNiSn амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0) = 50{,}9$ меВ, а додавання у напівпровідник тепер діркового типу провідності $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ акцепторної домішки Er зменшує ступінь компенсації, що знаходить своє відображення у зменшенні значень амплітуди модуляції від $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0{,}02) = 32$ меВ до $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0{,}07) =$ 16 меВ. Як і у випадках уведення у сполуку HfNiSn

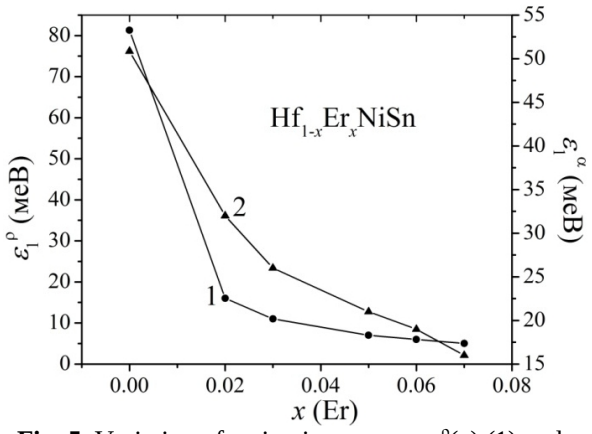


Fig. 5. Variation of activation energy $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ (1) and $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ (2) for $Hf_{1-x}Er_xNiSn$.

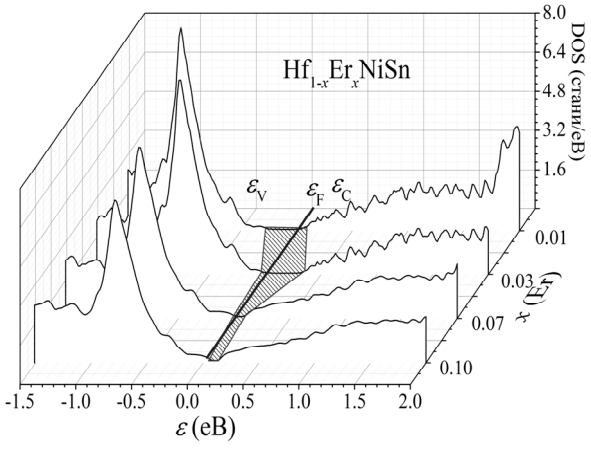


Fig. 6. Total DOS distribution of $Hf_{1-x}Er_xNiSn$.

домішкових атомів Lu [1] та Tm [2] можна припустити, що у $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ одночасно з акцепторами генеруються структурні дефекти донорної природи.

Таким чином, результати кінетичних досліджень $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ вказують на складний механізм одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які не були ідентифіковані структурними дослідженнями, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів.

V. Уточнення кристалічної та електронної структур $Hf_{1-x}Er_xNiSn$

Для ідентифікації таких дефектів, які визначають механізм електропровідності термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, використано методику, запропоновану у [5]. Розраховувалася електронна структура $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалографічних позицій власними або чужими атомами. При цьому «прив'язували» швидкість руху рівня Фермі ε_F до числових значень енергії активації $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ з рівня Фермі ε_F на край валентної зони $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ і шукали ступінь компенсації, яка забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі. Виявилося, що найбільш прийнятним є варіант просторового розташування атомів в упорядкованій, однак сильно деформованій кристалічній структурі, який передбачає появу вакансій у позиції атомів Sn (4*b*), концентрація яких росте при збільшенні вмісту атомів Er.

Отже, при введенні домішкових атомів Er у структурі сполуки HfNiSn відбуваються наступні структурні зміни, які супроводжуються зміною електронної структури напівпровідникового твердого розчину:

а) генерування у кристалографічній позиції 4*a* структурних дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Hf на атоми Er, а формула має вигляд $Hf_{1-x}Er_xNiSn$;

б) упорядкування кристалічної структури приводить до зменшення числа структурних дефектів донорної природи (y), оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Hf (4*a*), а формула твердого розчину набере вигляду $(Hf_{1-y}Ni_y)_{1-x}Er_xNiSn$;.

в) поява та збільшення числа вакансій (z) у позиції атомів Sn (4*b*), що відповідає остаточному варіанту формули твердого розчину $(Hf_{1-y}Ni_y)_{1-x}Er_xNiSn_{1-z}$.

На основі нових результатів просторового розташування атомів у кристалічній структурі $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ було уточнено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS (рис. 6), що дозволить розрахувати температурні і концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс, а також прогнозувати склад твердого розчину з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ встановлено природу механізмів генерування структурних дефектів, що супроводжується зміною ступеню компенсації напівпровідника та ширини забороненої зони, суть яких в *одночасному* зменшенні та ліквідації структурних дефектів донорної природи у результаті витіснення ~ 1 % атомів Ni з позиції Hf (4*a*), генерування структурних дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Hf у позиції 4*a* атомами Er та генерування дефектів донорної природи у вигляді вакансій у позиції атомів Sn (4*b*). Цей висновок може бути узагальнений для випадків легування інтерметалічного напівпровідника *n*-HfNiSn атомами рідкісноземельних металів, уведених у кристал шляхом заміщення атомів Hf.

Робота виконана у рамках грантів МОН України № 0115U003257 і 0116U004142.

Ромака Л.П. – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;
Крайовський В.Я. - кандидат технічних наук, доцент, проректор;
Ромака В.В. –доктор технічних наук, доцент кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів;
Рогль П.-Ф. (Rogl Peter-Franz) - доктор фізики, професор Інституту фізичної хімії;
Стадник Ю.В. - кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;
Горинь А.М. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

[1] V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, D. Kaczorowski, Yu.V. Stadnyk, R.O. Korzh, V.Ya. Krayovskyy, and T.M. Kovbasyuk, Semiconductors 49(3), 290 (2015).
[2] L.P. Romaka, V.Ja. Krajovs'kij, V.V. Romaka, Ju.V. Stadnik, P. Rogl', A.M. Gorin', FHTT 17(2), 212 (2016).
[3] V.A. Romaka, P. Rohl', Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, D. Kacharovs'kyy, V.Ya. Krayovs'kyy, O.I. Lakh, Termoelektryka (4), 30 (2015).
[4] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35, 45 (2013).
[5] V.A. Romaka, V.V. Romaka, Yu.V. Stadnyk, Intermetalichni napivprovidnyky: vlastyvosti ta zastosuvannya (L'vivs'ka politekhnika, L'viv, 2011).

[6] B.I. Shklovskij, A.L. Jefros, Jelektronnye svojstva legirovannyh poluprovodnikov (Nauka, Moskva, 1979).
[7] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001).
[8] M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G. Reddy, Phys. Rev. 52, 188 (1995).
[9] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).
[10] V.V. Romaka, L.P. Romaka, V.Ja. Krajovs'kij, Ju.V. Stadnik, Stanidi ridkisnozemel'nih ta perehidnih metaliv: monografija (L'vivs'ka politehnika, L'viv, 2015).
[11] L.I. Anatychuk, Termojelementy i termojelektricheskie ustrojstva (Naukova dumka, Kiev, 1979).

L.P. Romaka[1], Yu.V. Stadnyk[1], V.V. Romaka[2], V.Ya. Krayovskyy[2], P.-F. Rogl[3], A.M. Horyn[1]

Features of Structural, Energy and Kinetic Characteristics of $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ Solid Solution

[1]Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine,e-mail: romakal@franko.lviv.ua; [2]National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine; [3]Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich;

The features of structural, energy state and electrokinetic characteristics were investigated for $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ solid solution in the range: T = 80 – 400 K, x = 0 - 0.10. It was confirmed partly disorder crystal structure of HfNiSn compound as a result of occupation in the 4*a* crystallographic site of Hf ($5d^26s^2$) atoms by Ni ($3d^84s^2$) ones up to ~ 1 % that generates in the crystal structural defects of donor nature. It was shown that introduction of Er atoms ordered crystal structure ("healing" of structural defects). It was established mechanisms of simultaneous generation of structural defects as acceptors by substitution of Hf ($5d^26s^2$) by Er ($4f^{12}5d^06s^2$) atoms, and the donor nature defects as a result of the appearance of vacancies in the Sn (4*b*) atoms sites, which determines the mechanisms of conductivity for $Hf_{1-x}Er_xNiSn$.

Keywords: crystal and electronic structures, conductivity, thermopower coefficient.